

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3230727 C2

⑤1 Int. Cl. 4:  
C 30 B 23/00  
C 30 B 25/00  
C 30 B 29/36

⑳ Aktenzeichen: P 32 30 727.6-43  
㉑ Anmeldetag: 18. 8. 82  
㉒ Offenlegungstag: 23. 2. 84  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 2. 87

82 P 3 2 5 5 DE

DE 3230727 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:  
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

㉕ Erfinder:  
Ziegler, Günther, Dipl.-Phys. Dr., 8520 Erlangen, DE

㉖ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:  
NICHTS-ERMITTELT

㉗ Verfahren zum Herstellen von Einkristallen aus Siliziumkarbid SiC

DE 3230727 C2

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Einkristallen (30) der 6 H-Modifikation von Siliziumkarbid SiC durch Sublimation und teilweise Zersetzung von technischen SiC-Kristallen und Aufwachsen auf einen Keim (10) in einem Reaktionsgefäß unter Schutzgas, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Temperaturgradient in der Aufwachsrichtung im Reaktionsgefäß höchstens  $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  beträgt und daß der Keim (10) auf einer Temperatur von 2100 bis  $2300^{\circ}\text{C}$  gehalten wird und daß der Druck des Schutzgases so eingestellt wird, daß er wenigstens so groß ist wie die Summe der Gasdrücke der Komponenten der Abscheidung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Temperaturgradient höchstens  $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur des Keims (10) etwa  $2200^{\circ}\text{C}$  beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Druck des Schutzgases in einem Bereich von 1 bis 5 mbar gehalten wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Keim (10) gekühlt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wärmeabführung vom Deckel (14) des Reaktionsraumes (2) behindert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Deckel (14) des Reaktionsraumes (2) zusätzlich beheizt wird.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Einkristallen aus Siliziumkarbid SiC, insbesondere der 6 H-Modifikation dieser Kristalle, durch Sublimation und teilweise Zersetzung von technischen SiC-Kristallen und Aufwachsen auf einem Keim in einem Reaktionsgefäß unter Schutzgas.

Für die Herstellung von Blaulicht-LEDs (light-emitting-diodes) aus Siliziumkarbid SiC in größeren Stückzahlen sowie für andere Anwendungen des Siliziumkarbids, bei dem sein hoher Bandabstand, sein hoher Schmelzpunkt und die hohe Wärmeleitfähigkeit ausgenutzt werden, sind möglichst große Substratkristalle mit definierten Eigenschaften erforderlich. Solche Substrate können aus Kristallplättchen herauspräpariert werden, die aus den beim sogenannten Acheson-Prozeß zufällig entstehenden Kristalldrusen herausgearbeitet werden. Es erscheinen jedoch immer wieder einzelne Substrate als ungeeignet, da bei der Epitaxie Bereiche mit andersfarbigen Leuchterscheinungen auftreten können.

Bekanntlich können Einkristalle aus Siliziumkarbid nach dem sogenannten Lely-Verfahren durch Sublimation einer teilweise in Kohlenstoff und siliziumangereicherten Dampf dissoziierten Verbindung und Aufwachsen in einem Reaktionsraum hergestellt werden. Bei diesem Verfahren wird technisches Siliziumkarbid zersetzt und die Einkristalle aus  $\alpha$ -SiC können bei hoher Temperatur von etwa  $2500^{\circ}\text{C}$  und verhältnismäßig hohem Druck an der Innenwand eines im Reaktionsraum angeordneten Hohlzylinders aus Klumpen von technischem SiC aufwachsen. Dabei wird ein Temperaturgradient

vom Zentrum des Hohlzylinders sowohl zum Deckel als auch Boden des Reaktionsraumes eingehalten. Die Ausdehnung dieser Einkristallplättchen ist jedoch gering (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 53 (1980), Seiten 21 bis 35).

Es ist ferner bekannt, daß man Einkristalle von Siliziumkarbid aus der Gasphase auf einem Keimkristall aus Siliziumkarbid bei einer Temperatur von 1800 bis  $2600^{\circ}\text{C}$  aufwachsen lassen kann. Die Wachstumsrate wird beeinflußt durch die Temperatur, den axialen Temperaturgradienten und den Druck des Schutzgases. Einkristalle entstehen bei einer Temperatur von  $1800^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mbar mit einem Temperaturgradienten von etwa  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Schwierig ist bei diesem Verfahren das Herstellen von Einkristallen einer gewünschten Modifikation des Kristalls, beispielsweise der 6 H-Modifikation (Inorganic Materials, Bd. 14 (1978), Seiten 830 bis 833).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Einkristalle der 6 H-Modifikation von Siliziumkarbid in ausreichender Größe und mit geringer Verunreinigung herzustellen, die als Substrat für Leuchtdioden verwendet werden können. Sie beruht auf der Erkenntnis, daß bei dem bekannten Verfahren zum Herstellen solcher Einkristalle mit Hilfe eines einkristallinen Keims der Temperaturgradient zu hoch und der Druck des Schutzgases zu niedrig gewählt ist.

Es ist ferner ein Diagramm bekannt, bei dem der Gleichgewichtsdampfdruck über dem SiC-System in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen ist. Aus diesem Diagramm ist die Einstellung des Gesamtdampfdruckes zu entnehmen (Knippenberg: Growth Phenomena in Silicon Carbide, Seiten 164 bis 166 aus Philips Research Reports 18, 161 bis 274, Juni 1963).

Die genannte Aufgabe wird nun erfindungsgemäß gelöst mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Dabei wird der Temperaturgradient insbesondere höchstens  $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  gewählt und der Druck des Schutzgases so eingestellt, daß er den inneren Dampfdruck kompensiert, der durch das hoch erhitze SiC-System hervorgerufen wird. Zu diesem Zweck wird der Druck des Schutzgases in einem Bereich von etwa 1 bis 5 mbar, vorzugsweise etwa 1,5 bis 2,5 mbar, gewählt. Dabei wachsen Einkristalle mit mehreren Zentimetern Länge auf dem Keim auf.

In einer besonders vorteilhaften Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung werden die gasförmigen Abscheidungskomponenten der Abscheidungszone im wesentlichen gegen den Temperaturgradienten zugeführt. Diese Zuführung erhält man in einfacher Weise beispielsweise dadurch, daß beiderseits der Abscheidungszone außerhalb des Reaktionsraumes lediglich poröses Graphit angeordnet wird und das zur Sublimation vorgesehene technische Siliziumkarbid oberhalb der Abscheidungszone neben dem Reaktionsraum hinter der porösen Trennwand angeordnet wird.

Den erforderlichen Temperaturgradienten erhält man in einfacher Weise dadurch, daß für den Keim eine zusätzliche Kühlung und für den Deckel des Reaktionsraumes eine zusätzliche Wärmedämmung vorgesehen ist. Eine besonders vorteilhafte weitere Ausgestaltung der Anordnung erhält man dadurch, daß im Deckel oder oberhalb des Deckels eine zusätzliche Heizung vorgesehen ist.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird auf die Zeichnung Bezug genommen, in der ein Ausführungsbeispiel einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung schematisch veranschaulicht ist.

In der dargestellten Ausführungsform einer Abscheidungsanlage enthält ein Reaktionsraum 2 einen Abscheidungs-bereich 4 und einen Zuführungsbereich 6 und ist mit einer zylindrischen Seitenwand 8 mit einem Innendurchmesser  $D$  von beispielsweise etwa 25 mm und einer Länge  $L$  von beispielsweise etwa 100 mm versehen, die aus festem, porösem Graphit mit verhältnismäßig großen Poren besteht. Ein scheibenförmiger Keim 10 aus einkristallinem Siliziumkarbid mit einem Durchmesser  $d$  von beispielsweise etwa 15 mm und einer Höhe  $h$  von beispielsweise etwa 0,5 mm ist auf einem Sockel 12 angeordnet, der beispielsweise aus Elektrographit bestehen kann und den Boden des Reaktionsraumes 2 bildet. Oben ist der Reaktionsraum durch einen Deckel 14 abgeschlossen, der mit einer zur Zentrierung der Seitenwand 8 dienenden und in der Figur nicht näher bezeichneten Verdickung versehen ist. Zur Heizung des Reaktionsraumes 2 sowie der Abscheidungskomponenten sind eine hohlzylindrische Heizwand 16 und eine obere Heizplatte 17 sowie eine untere Heizplatte 18 vorgesehen, die beispielsweise aus Elektrographit bestehen können und mit einer vorzugsweise wassergekühlten Heizspule 20 induktiv gekoppelt sind. Der Raum zwischen der Seitenwand 8 und der Heizwand 16 ist in seinem unteren, um den Abscheidungs-bereich 4 angeordneten Teil mit einer Füllung 22 aus festem, porösem Graphit versehen. Oberhalb dieser Füllung 22 ist konzentrisch zum Zuführungsbereich der Zwischenraum mit technischem Siliziumkarbid in körniger Form großer Reinheit (24), vorzugsweise lichtgrünem Siliziumkarbid mit einer Körnung von beispielsweise etwa 200 bis 300  $\mu\text{m}$ , gefüllt, das zu einem wesentlichen Teil aus der 6 H-Modifikation besteht, aber beispielsweise auch die 4 H-Modifikation sowie Kristalle der kubischen Struktur enthalten kann.

Das Reaktionsgefäß mit seiner Heizeinrichtung ist umgeben von einem Gehäuse 26, das vorzugsweise aus einem Wärmedämmstoff bestehen kann und zur Wärmeabschirmung dient. Als Wärmedämmstoff ist vorzugsweise eine als Hohlzylinder aufgewickelte bzw. aufgeschichtete Graphitfolie geeignet. Es ist in einem Vakuumgefäß 28 angeordnet, das beispielsweise aus Quarz bestehen kann und in der Figur durch eine strichpunktierete Begrenzung lediglich schematisch angedeutet ist. Das Vakuumgefäß 28 ist in bekannter Weise mit für den Betrieb notwendigen Einrichtungen, beispielsweise einem Anschluß für eine Vakuumpumpe sowie mit Gaszuführungen, versehen, die in der Figur nicht dargestellt sind.

Zur Einleitung des Abscheidungs-vorganges wird das Vakuumgefäß 28 und damit der Reaktionsraum 2 mit Schutzgas, beispielsweise Argon, gefüllt und dann der Reaktionsraum 2 auf die Betriebstemperatur von vorzugsweise etwa 2200°C aufgeheizt. Anschließend wird das Vakuumgefäß ausgepumpt auf einen Druck, der etwa dem Gasdruck der entstehenden gasförmigen Komponenten, des SiC-Systems, nämlich Si, Si<sub>2</sub>C und SiC<sub>2</sub>, entspricht. Die Summe der Gasdrücke dieser Komponenten beträgt vorzugsweise etwa 2 Torr. Mit abnehmendem Druck im Reaktionsraum 2 wächst auf dem Keim 10 ein Einkristall 30 mit einer Höhe  $H$  von mehreren Zentimetern, beispielsweise etwa 3 cm, auf. Diese Größe ist ausreichend für eine direkte Verwendung als Substrat von Halbleiterbauelementen aus Siliziumkarbid.

In einer weiteren Ausführungsform der Anlage kann für den Keim 10 eine besondere Kühlung vorgesehen sein, die beispielsweise aus einem Kühlfinger 36 beste-

hen kann, der am Sockel 12 endet und durch das Vakuumgefäß 28 hindurchgeführt ist.

Ferner kann oberhalb der oberen Heizplatte 17 vorzugsweise eine besondere Wärmedämmung vorgesehen sein, mit welcher der Wärmegradient vom Abscheidungs-bereich 4 zum Zuführungsbereich 6 beeinflusst werden kann. In einer weiteren Ausführungsform der Anlage kann diese Wärmedämmschicht zugleich als zusätzliche Heizeinrichtung 19 gestaltet sein, die beispielsweise aus Graphit bestehen und mit der Induktionsspule 20 induktiv gekoppelt sein kann.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

